Über die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Cyclopentanon.

Inaugural-Dissertation

zur Erlangung der Doktorwürde der
Hohen Naturwissenschaftlichen Fakultät
der Friedrich-Alexanders-Universität
zu Erlangen

vorgelegt von

Luise Mainzhausen
aus Odenkirchen b/M.-Gladbach.

Tag der mündlichen Prüfung: 24. Juli 1930.

Erlangen

Druck der Buch- und Akzidenzdruckerei Höfer & Limmert
1930.

30:183

Dekan: Professor Dr. Pummerer.

Referent: Geheimrat Professor Dr. M. Busch.

R. UNIV.
BIBLIOTHEEK
LEIDEN

Inhaltsangabe.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali

I. auf kettenförmige Ketone
   a) vom Typus $R \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$
   b) vom Typus $R \cdot CH_2 \cdot CO \cdot CH_2 \cdot R$

II. auf cyclische Ketone
   a) auf Cyclohexanon
   b) auf Cyclopentanon

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Cyclopentanon:

Darstellung von Cyclopentanon
Darstellung der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure
Salzbildung
Bestimmung der Basizität der Säure
Esterbildung

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säure
von abs. Äthyl- und Methylalkohol
von Phenylhydrazin
von Tolylhydrazin
von Hydroxylamin
von Hydrazinhydrat
von Semicarbazid
von Anilin

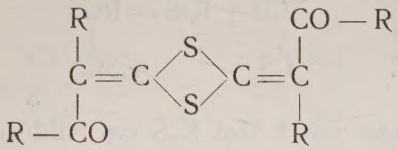
Zusammenfassung: Die Reaktionen der Säure beweisen, daß ihr die Konstitution einer α-Cyclopentanondithiocarbonsäure zukommt.

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41548605_0020

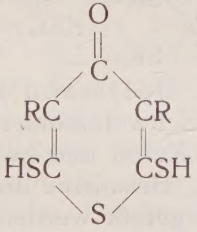
Theoretischer Teil.

Läßt man auf Ketone der allgemeinen Formel $R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{-}R$ Schwefelkohlenstoff und Ätzkali einwirken, so erhält man Desaurine[1]) von der Formel:

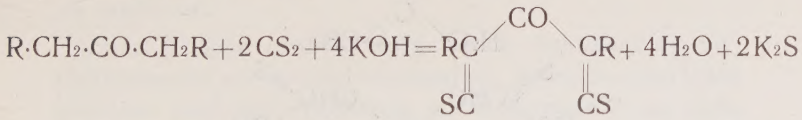


Körper, die sich durch leuchtend gelbe Farbe auszeichnen und sich in konz. Schwefelsäure mit tiefblauer Farbe lösen.

Nach den Arbeiten von Apitzsch[2]) und seinen Mitarbeitern reagieren die Ketone, die der Ketongruppe beiderseits benachbart eine CH_2-Gruppe, also die allgemeine Formel $R\text{-}CH_2\text{-}CO\text{—}CH_2\text{—}R$ haben, nicht in gleicher Weise, sondern sie bilden Dithiole substituierter γ-Thiopyrone von der Formel:



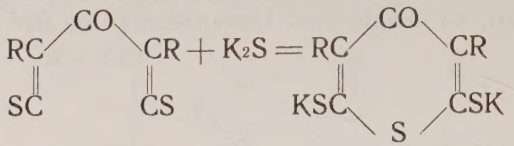
Ein Zwischenprodukt konnte nicht gefaßt werden, doch nahm Apitzsch an, daß die Reaktion folgendermaßen verläuft:



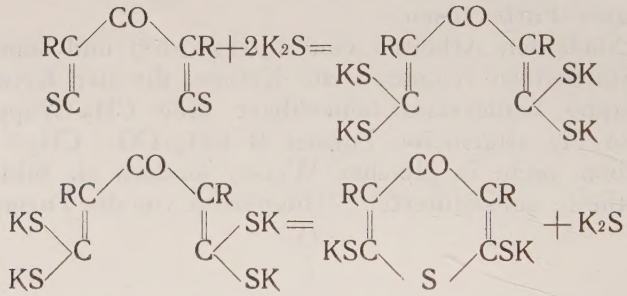
1) v. Meyer und H. Wege: B. 24, S. 3535 (1891); C. Kelber: B. 43, S. 2152 (1910); C. Kelber u. A. Schwarz: B. 45, S. 137 (1912).

2) H. Apitzsch: B. 37, 1599 (1904), B. 38, 2888 (1905), B. 41, 4028 (1908), B. 41, 4047 (1908); H. Apitzsch u. G. A. Bauer: B. 41, 4039 (1908); H. Apitzsch und C. Kelber: B. 42, 2940 (1909), B. 43, 1259 (1910).

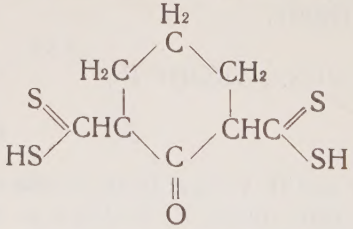
und daß sich dann an das nach der Gleichung angenommene Zwischenprodukt entweder 1 Mol. Kaliumsulfid anlagert, wobei sogleich das Kaliumsalz der Säure entsteht:



oder es bildet mit 2 Mol K_2S ein Additionsprodukt, das in 1 Mol. Kaliumsalz und 1 Mol. Kaliumsulfid zerfällt:



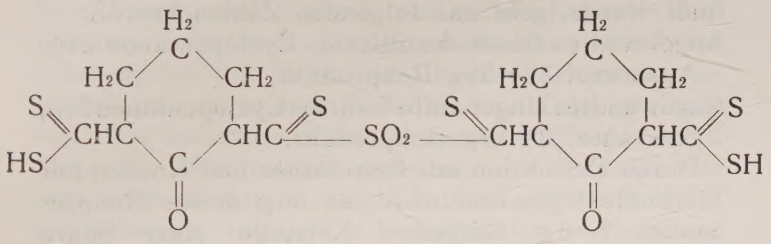
Apitzsch und Bollmann[3]) untersuchten die Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf ein cyclisches Keton und zwar auf das 6-gliedrige Cyclohexanon. Desaurine und γ-Thiopyronderivate konnten nicht gefaßt werden. Als wohl charakterisiertes Produkt der Reaktion fanden sie die α,α-Cyclohexanonbisdithiocarbonsäure von der Formel:



die also einem Zwischenprodukt entsprechen würde, das Apitzsch bei der Reaktion der reihenförmigen Ketone vermutet.

3) F. Bollmann, Diss. Erlangen 1928.

Beim Kochen mit Eisessig ging die α, α-Cyclopentanonbisdithiocarbonsäure unter Abspaltung von einem Molekül Schwefelwasserstoff und gleichzeitiger Oxydation in die Bis-α, α-thiocarbonylsulfoncyclohexanon-α, α-dithiocarbonsäure



über.

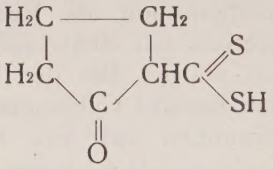
Es war von Interesse zu untersuchen, in welcher Weise das Cyclopentanon als Vertreter eines 5-gliedrigen Ringketons mit Schwefelkohlenstoff und Ätzkali reagieren würde. Bei der Einwirkung der genannten Reagenzien auf Cyclopentanon treten die gleichen Erscheinungen auf wie bei den früher untersuchten Ketonen. Das neben viel harzigen, nicht definierbaren Nebenprodukten entstehende alkalilösliche und mit Säure abgeschiedene Rohprodukt ist ein dunkel-rotbraunes Pulver mit grünem Metallglanz, das mit konz. Schwefelsäure Desaurinreaktion gibt. Es geht mit roter Farbe in Lösung, diese wird bald (beim Erwärmen sofort) violett, dann tiefblau. Daraus kann man wohl schließen, daß das Rohprodukt einen desaurinähnlichen Körper enthält. Doch ist es nicht gelungen solchen daraus zu isolieren.

Zum Ansatz mußte stets frisch destilliertes Cyclopentanon verwandt werden, da sonst zu viel Harz gebildet und die Ausbeute an Rohprodukt zu sehr verringert wurde. Es lag die Vermutung nahe, daß dieses Verhalten auf eine Verschiebung des Gleichgewichtes zwischen Enol- und Ketoform des Cyclopentanons zurückzuführen sei. Doch gab weder frisch destilliertes noch länger stehendes Cyclopentanon eine Reaktion mit Eisenchlorid. Eine Erklärung für die Notwendigkeit der Anwendung frisch

destillierten Cyclopentanons kann nicht gegeben werden, da der Siedepunkt auch nach längerem Aufbewahren kaum verändert und nur ein sehr geringer Vor- und Nachlauf zu beobachten war. Wie stark die Reaktion von diesen Bedingungen beeinflußt wurde, geht aus folgenden Zahlen hervor:

Angewandtes frisch destilliertes Cyclopentanon 21 g,
Ausbeute: 30—35 g Rohprodukt,
Angewandtes länger aufbewahrtes Cyclopentanon 21 g,
Ausbeute: 8—11 g Rohprodukt.

Durch Extraktion mit Petroläther und Kochen mit Tierkohle[4]) gewinnt man aus 30 g dieses Rohproduktes 7—8 g hellgelber Kristalle einer Säure $C_6H_8OS_2$ vom Schmpt. 88—89°, der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure:



deren Konstitution durch die später beschriebenen Reaktionen bewiesen wurde.

Läßt man die Säure aus Petroläther ohne vorherige Behandlung mit Tierkohle durch Verdunsten auskristallisieren, so treten vor allem an den Rändern neben derben orangen Kristallen ganz feine hellgelbe Kristalldrusen auf, leider nur in so geringer Menge, daß sie nach mechanischer Trennung nicht für sich allein umkristallisiert werden konnten. Der Schmpt. lag zwischen 63 und 65°. Die Vermutung, daß es sich um ein Oxydationsprodukt handelt, erwies sich als unrichtig, da auch beim Verdunsten des Petroläthers im Kohlendioxyd- und Stickstoffstrom die gelben Kristalldrusen zu beobachten waren.

Wird zur Reinigung der Säure keine Tierkohle angewandt, so erhält man beim Erkalten gesättigter

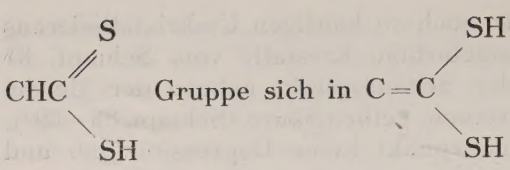
4) Es wurde Carboraffin der Lurgi Ges. für Wärmetechnik, geliefert von der J. G. Farbenindustrie. Leverkusen, verwandt, das sich durch besonders gute Adsorbtion auszeichnet.

Lösungen trotz noch so häufigen Umkristallisierens stets nur orangefarbige Kristalle vom Schmpt. 87 bis 88°. Da der Schmelzpunkt nahezu der gleiche blieb, wie der reinen, gelben Säure (Schmpt. 88—89°), der Mischschmelzpunkt keine Depression gab und beim Verestern die orange und gelben Kristalle zum gleichen Äthylester führten, kann man wohl annehmen, daß die Tierkohle[5]) keine Umlagerung bewirkte und die orange Farbe als eine Folge geringer sehr fest haftender Verunreinigung durch das stark färbende Nebenprodukt angesehen werden muß. Die rein gelbe Substanz zeigt deutlich Dimorphismus; auf größeren, schwach lichtbrechenden, monoklinen, meist verzwillingten Täfelchen sitzen ganz kleine flächenreiche ,sehr stark lichtbrechende Kriställchen. Es war leider unmöglich sie durch Kristallisation von einander zu trennen ,da die Bedingungen, unter denen die vorzugsweise Bildung der einen oder der anderen Form eintraf, sich nicht feststellen ließen.

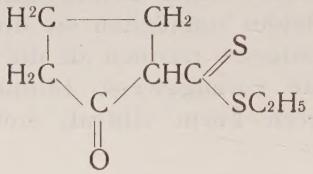
Um die Basizität der erhaltenen Säure $C_6H_8OS_2$ vom Schmpt. 88—89° zu bestimmen, wurde zunächst versucht, ihre Salze darzustellen. Doch bot dies wegen der großen Löslichkeit und der überaus leicht eintretenden Zersetzung der Lösungen große Schwierigkeiten. Die empirische Zusammensetzung ebenso wie ihr sonstiges Verhalten spricht zweifellos dafür, daß die untersuchte Säure durch Addition eines Mol. CS_2 an ein Mol. Cyclopentanon entstanden ist und ihr die Konstitution der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure zukommt. Demnach hätte man erwarten müssen, daß eine einbasische Säure vorliegt. Es wurde jedoch titrimetrisch mit $^1/_{10}$ n Natronlauge und $^1/_{10}$ n Salzsäure zweifache Basizität festgestellt. Ob diese nur in alkalischer Lösung besteht, die Ketongruppe in der Enolform reagiert oder die

---

5) Daß Tierkohle unter Umständen eine Umlagerung bewirken kann, geht aus neueren Versuchen von A. Kirpal und H. Kunze: B. 62, S. 2108 (1929) hervor.

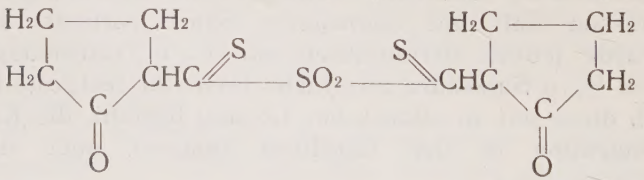


nicht sicher, jedoch möglich .Jedenfalls ist es nicht gelungen, Salze oder Ester darzustellen, die zweifacher Basizität entsprächen. Das orangefarbige Ammoniumsalz, das beim Stehen der feingepulverten Säure über konz. Ammoniak entsteht, nimmt auf 1 Mol. Säure 1 Mol. NH_3 auf, was gewichtsmäßig festgestellt wurde. Beim Kochen mit Natriumäthylat und Äthylbromid entstand der Monoäthylester:



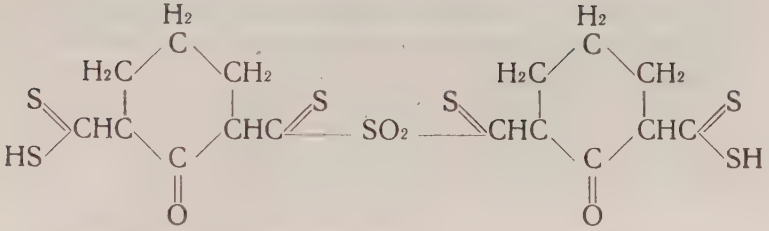
in Form hellgelber Kristalle vom Schmpt. 52°, die allerdings alkalilöslich sind, was für sauren Charakter spricht, sich aber auch durch Umlagerung erklären ließe. Ein Ester mit zwei Alkoholresten bildete sich weder bei dieser Reaktion noch beim Behandeln der Säure mit Dimethylsulfat.

Bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die α-Cyclopentanon-dithiocarbonsäure erhielt ich weder Acetylverbindungen noch das Sulfon:



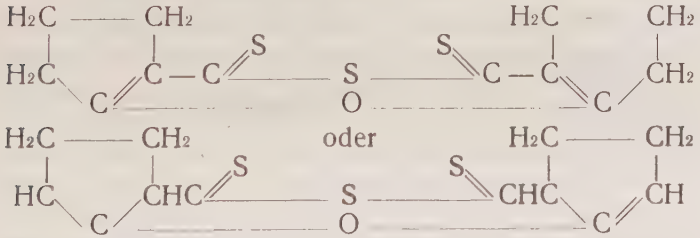
das der von Bollmann durch Kochen der α, α-Cyclohexanonbisdithiocarbonsäure mit Eisessig dargestellten Bis-α, α-thiocarbonylsulfoncyclohexanon-α, α-

dithiocarbonsäure:

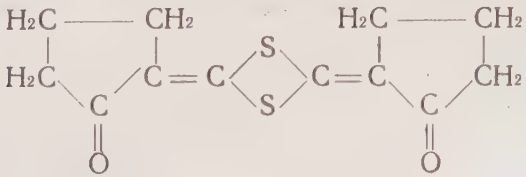


entsprechen würde, sondern zwei Körper, die man auch bei längerem Kochen der Säure mit absolutem Äthyl- oder Methylalkohol bekommt. Es sind rote Nadeln von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}OS_3$ und dem Schmpt. 182°, und ganz schwach gelblich gefärbte Blättchen von der Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2S_2$ und dem Schmpt. 245°.

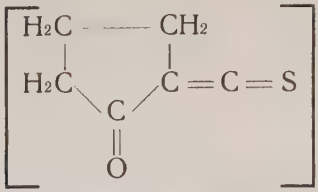
Die roten Nadeln können ihrer Zusammensetzung und Molekulargröße nach nichts anderes sein als das Anhydrodisulfid der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure. Es ist jedoch nicht sichergestellt, ob bei der Wasserabspaltung das H der substituierten Gruppe oder ein H der benachbarten nicht substituierten CH_2-Gruppe austritt. Es kämen also folgende beiden Formeln in Betracht:



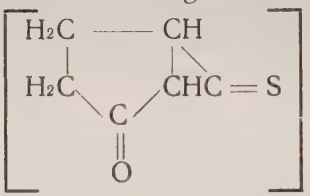
Die ganz schwach gelblichen Blättchen vom Schmpt. 245° entsprechen dem Analysenresultat und der Molekulargewichtsbestimmung nach einem Desaurin von der Formel:



Doch ist es mit dieser Formel nicht vereinbar, daß die Substanz fast farblos ist und mit konz. Schwefelsäure keine Desaurinreaktion gibt. Ein dimolekulares Thioketen:



würde auch eine intensivere Farbe verlangen, während die folgende noch mögliche Formel:



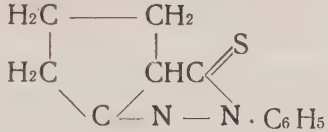
nicht unbedingt Farbe voraussetzt.

Da die geringe Ausbeute, beziehungsweise die überaus mühsame Reindarstellung dieser Substanz eine eingehende Untersuchung nicht zuließ, kann eine endgültige Entscheidung über die ihr zukommende Formel bisher nicht getroffen werden.

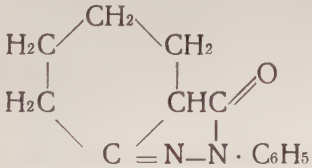
Bei der Betrachtung über den Reaktionsverlauf zwischen Keton und Schwefelkohlenstoff bei einem großen Überschuß von Alkali liegt, ganz allgemein gesprochen, wohl der Gedanke nahe, daß die Ketone in ihrer desmotropen Form als Enole reagieren. Es wären darnach Xanthogensäuren bezw. ihre Salze zu erwarten. Da aber bekanntlich gerade die freien Xanthogensäuren überaus leicht in die entsprechenden Alkohole und Schwefelkohlenstoff zerfallen, die Xanthogenate dagegen beständig sind, in vorliegendem Fall aber gerade das Gegenteil zutrifft, ist obiger Gedanke zurückzuweisen, es sei denn, man nimmt eine sofortige Umlagerung in die α-Dithiocarbonsäuren an. Ein Beweis für diese Annahme liegt nicht vor.

Es blieb aber zu beweisen, an welcher Stelle des Cyclopentanonringes die Schwefelkohlenstoffaddi-

tion eintritt. Der Nachweis gelang durch die Untersuchung der bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf die Säure entstehenden Verbindungen. Es zeigte sich, daß die Ketongruppe unter Bildung des Phenylhydrazons reagiert. Gleichzeitig tritt unter Bildung eines Pyrazolonringes Schwefelwasserstoff aus. Es entsteht ein dicyclisches Thiopyrazolonderivat, das 1 Phenyl-3, 4 trimethyl-, 5 thiopyrazolon von der Formel:



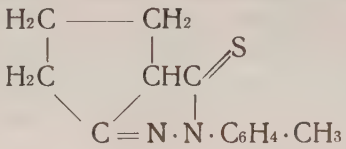
Nach der Arbeit von Diekmann:[6]) „Über cyclische β-Ketoncarbonsäureester" tritt ein analoger Pyrazolonringschluß auf bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf β-Ketoncarbonsäureester der Hexamethylenreihe ,z. B.



nicht dagegen bei den Estern der Pentamethylenreihe, die dem dicyclischen Thiopyrazolonderivat genau entsprechen würde. Man erhält in dem Falle stets nur das Phenylhydrazid, das sich schon beim Zusammengeben der Componenten unter starker Erwärmung bildet. Irrtümlicher Weise gibt Richter in seinem Buch: Organ. Chemie II, 11. Aufl. 1913, S. 789 an, daß sich auch bei der Einwirkung von Phenylhydrazin auf Ketopentamethylen-2-carbonsäureester ein dicyclisches Pyrazolonderivat bildet. Der Pyrazolonringschluß bei den β-Carbonsäureestern der Pentamethylenreihe erfolgt nach Diekmann[7]) nur bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat, jedoch auch hier nur langsam und weniger glatt als bei der Hexamethylenreihe.

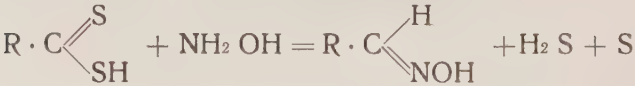
6) Ann. 317, S. 27.
7) Ann. 317, S. 27.

Bei der Einwirkung von p-Tolylhydrazin auf die α-Cyclopentanondithiocarbonsäure entsteht die analoge Verbindung, das 1 Tolyl-3,4 trimethyl-5-thiopyrazolon:

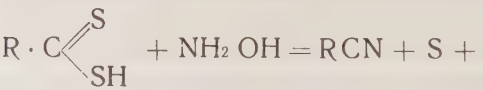


Auch hier tritt unter Schwefelwasserstoffentwicklung Ringbildung ein.

Behandelt man α-Cyclopentanondithiocarbonsäure mit salzsaurem Hydroxylamin so tritt eine heftige Reaktion ein und kolloidaler Schwefel scheidet sich ab. Ein weiteres Reaktionsprodukt wurde leider nicht gefaßt. Nach einer Arbeit von H. Wuyts:[8]) „Über die aldehydischen Reaktionen der organischen Dithiosäuren" bilden Dithiosäuren der Formel R-CS-SH bei rein aromatischem R mit Hydroxylamin ein Oxim nach der Gleichung:



Ist R aliphatisch, fettaromatisch oder hydrocyclisch, entsteht dieses Oxim nur als Nebenprodukt. Als Hauptprodukt wurde das Nitril gefaßt, das sich nach folgender Gleichung bildet:



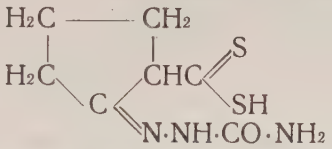
Da bei der Reaktion mit α-Cyclopentanondithiocarbonsäure neben Schwefelwasserstoffentwicklung Schwefelabscheidung zu beobachten war, erscheint es nicht ausgeschlossen, daß die Reaktion in ähnlicher Weise verläuft wie bei den einfachen Dithiosäuren.

Auch bei der Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure konnte außer Schwefelwasserstoff und Schwefel kein wohl defi-

8) Das Referat erschien nach Beendigung meiner Arbeit: C. 1930 I, 2719.

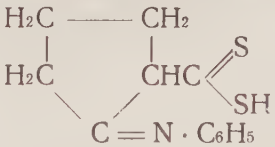
niertes Reaktionsprodukt gefaßt werden. Im Gegensatz hierzu trat nach Diekmann[9]) bei dieser Reaktion mit Ketopentamethylen-2-carbonsäureester der Pyrazolonringschluß ein.

Semicarbazidchlorhydrat reagiert mit der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure in neutraler Lösung unter Bildung des entsprechenden Semicarbozons:

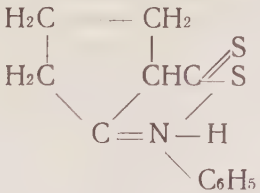


Ein Überschuß von Alkali ist peinlichst zu vermeiden, da sonst weitgehende Zersetzung eintritt. Die Dithiocarbonylgruppe tritt nicht in Reaktion.

Erwärmt man die Säure nur kurze Zeit etwa 5—10 Minuten mit Anilin auf dem Wasserbade oder läßt man das Anilin 4 Wochen lang bei Zimmertemperatur auf die Säure einwirken, so erhält man rote Kristalle vom Schmpt. 165°. Durch die Stickstoff- und Schwefelbestimmung wurde festgestellt, daß sich die Schiff'sche Base gebildet haben muß:



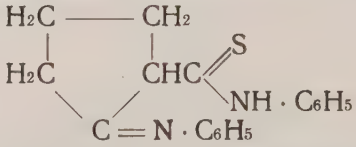
Dieser Formel entspricht es jedoch nicht, daß die Substanz nicht alkalilöslich ist, vielleicht wäre dieses Verhalten durch innere Salzbildung zu erklären, sodaß dem Körper folgende Formel zukäme:



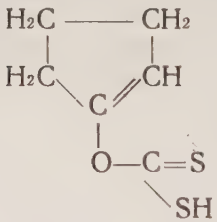
Zu einem anderen Reaktionsprodukt aus Anilin und der Säure kommt man, wenn man das Gemisch

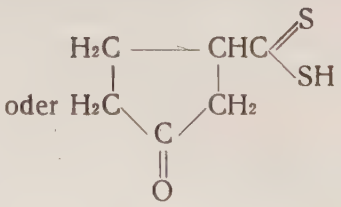
9) Ann. 317, S. 27.

längere Zeit, etwa $^3/_4$—1 Stunde bei Wasserbadtemperatur aufeinander einwirken läßt. Es reagiert dann sowohl das Keton als auch die Thiocarbonsäure und man erhält das Cyclopentanon-1-anilido-2-thiocarbonsäureanilid; filzige Nadeln vom Schmpt. 130° und der Formel:

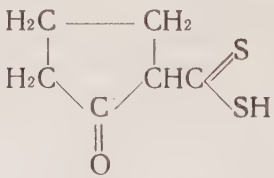


Durch diese Reaktionen, namentlich durch die Orthokondensation mit Phenylhydrazin, ist der Beweis geliefert, daß bei der Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Alkali auf Cyclopentanon eine Addition von Schwefelkohlenstoff in der α-Stellung zur Ketogruppe stattfindet, daß die Ketogruppe intakt bleibt, sodaß der gebildeten Säure nicht die Formeln





sondern die Formel:



zukommt. Es dürfte der Analogieschluß erlaubt sein, daß damit auch die Richtigkeit der Formel der von Bollmann[10]) untersuchten α, α-Cyclohexanonbisdithiocarbonsäure bewiesen ist.

10) F. Bollmann, Diss. Erlangen 1928.

Praktischer Teil.

Darstellung des Cyclopentanons.

Das als Ausgangsmaterial für die Arbeit benutzte Cyclopentanon wurde nach dem von den Farbenfabriken Leverkusen ausgearbeiteten Verfahren[1]) hergestellt. Es wurden 500 Teile Adipinsäure mit 20 Teilen fein gepulvertem kristallisiertem Bariumhydroxyd im Luftbad auf 290—295° erhitzt. Das übergehende Cyclopentanon wurde durch Ausschütteln mit verdünnter Sodalösung von mitgerissener Adipinsäure befreit, in Äther aufgenommen, über Natriumsulfat getrocknet und nach Abdampfen des Äthers rektifiziert. Ausbeute 70% der Theorie. Das reine Cyclopentanon geht bei einem Luftdruck von 739 mm konstant bei 129,5° über. Später wurde als Katalysator an Stelle von Bariumhydroxyd fein gepulvertes Ferrosulfat[2]) verwandt und zwar auch auf 500 Teile Adipinsäure 20 Teile Ferrosulfat. Die Ausbeute blieb die gleiche.

Einwirkung von Schwefelkohlenstoff und Ätzkali auf Cyclopentanon.

21 g frisch destilliertes Cyclopentanon wurden mit 120 g Schwefelkohlenstoff gemischt, 200 g gepulvertes Ätzkali unter Umschütteln zugegeben und die Reaktion durch Erwärmen auf dem Wasserbad eingeleitet. Nach eintägigem Stehen war das Reaktionsprodukt zu einer dunklen, festen Masse erstarrt. Wurde die Reaktion nicht auf dem Wasserbad eingeleitet, so dauerte es je nach den Außentemperaturen 5—8 Tage, bis die Masse durchreagiert hatte. Der unverbrauchte Schwefelkohlen-

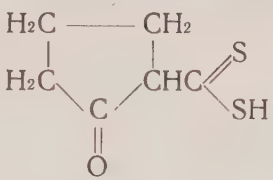
1) D.R.P. 256622.
2) D.R.P. 256622.

stoff und das überschüssige Cyclopentanon wurden von dem festen Kuchen abgegossen und die Masse in möglichst wenig eisgekühltem Wasser gelöst. Zur Entfernung der letzten Spuren von Schwefelkohlenstoff und Cyclopentanon wurde die rote Lösung mit Äther mehrmals ausgeschüttelt und dann durch 1—1½ stündiges Durchsaugen eines starken Luftstromes von den letzten Resten des Äthers befreit. Zu der Lösung wurde dann unter starker Kühlung kalte 2 n-Salzsäure in kleinen Portionen zugegeben. Es trat starke Schwefelwasserstoffentwicklung auf und eine dunkle, schaumige Harzmasse schied sich ab, die in der Kälte schnell erstarrte. Ansäuern mit stärkerer Salzsäure oder 50%iger Schwefelsäure[3]) erwies sich als ungeeignet, da das sich nun abscheidende Harz trotz stärkster Kühlung nicht erstarrte. Nach dem Filtrieren wurde der Niederschlag mit eisgekühltem Äthylalkohol behandelt. Es blieb ein dunkel rotbraunes Pulver mit grünem Metallglanz zurück und zwar 30—35 g. Aus der roten, alkoholischen Lösung ließ sich durch Zusatz von Wasser nur ein schwarzes Harz abscheiden. Das in Alkohol schwer lösliche Rohprodukt stellt keine einheitliche Verbindung dar. Es gab mit konz. Schwefelsäure eine charakteristische Farbreaktion. Die dunkelrote Farbe der Lösung ging nach kurzer Zeit, beim Erwärmen sogleich, in Violett und darauf in ein reines Blau über. Da dies eine bekannte Reaktion der Desaurine ist, kann man vielleicht auf Vorhandensein eines solchen schließen. Doch gelang es nicht ein solches herauszuarbeiten. Aus dem Rohprodukt ließ sich dagegen durch Extraktion mit Petroläther die α-Cyclopentanondithiocarbonsäure gewinnen. Versuche, aus dem Rückstand weitere kristallisierende Verbindungen zu gewinnen, schlugen fehl. Weder organische Lösungsmittel noch häufiges Umlösen in Natronlauge, wässriger Soda oder Natriumacetat und Ausfällen mit Säure führten zum Ziel. In organischen Lösungs-

3) Vgl. die Arbeit von Bollmann.

mitteln war die Substanz sehr schwer löslich. Die starke Anfärbung täuschte zwar eine Lösung vor, doch ergaben die Versuche, daß bei einstündiger Extraktion von 5 g Ausgangsmaterial nur 0,1 g sich in Äther und 0,2 g sich in Benzol lösten. Unlöslich war das Produkt weiter in Ligroin, Xylol, Toluol, Essigäther, Alkohol, Dioxan und Tetrachlorkohlenstoff. Es wurde daher auf eine weitere Untersuchung des in Petroläther unlöslichen Anteils des Reaktionsproduktes verzichtet.

Darstellung der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

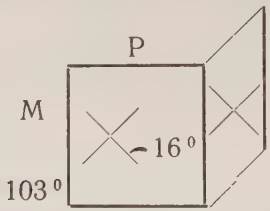


Nach vielen Versuchen mit anderen Lösungsmitteln erwies sich die Extraktion mit Petroläther als der günstigste Weg aus dem rotbraunen Rohprodukt die α-Cyclopentanondithiocarbonsäure zu isolieren. Aus der eingeengten petrolätherischen Lösung schieden sich orangerote Kristalle ab. Beim Verdunsten des Petroläthers traten hauptsächlich am Rande der Kristallisierschale neben den derben orange Kristallen geringe Mengen ganz feiner hellgelber Kristalldrusen auf, deren Schmelzpunkt zwischen 62 und 65° liegt. Auch beim Verdunsten des Petroläthers im Kohlendioxyd- oder Stickstoffstrom erhält man diese gelben Kristalle; als Oxydationsprodukt sind sie daher nicht anzusehen. Infolge der geringen Menge und der Unmöglichkeit sie quantitativ von der übrigen Kristallmasse zu trennen, konnten sie nicht näher untersucht werden. Sie gehören aber voraussichtlich trotz des verschiedenen Schmelzpunktes wohl zu der Säure. Der Schmelzpunkt der orange Kristalle liegt bei 87—88°. Der Schmelzpunkt steigt auf 88—89° und die Kristalle werden rein gelb, wenn man beim Umkristallisieren die Lösung ½—1 Stunde mit Carboraffin kocht.

Doch weisen auch die gelben Kristalle noch zweierlei Kristallform auf. Herr Geheimrat Lenk war so liebenswürdig, sie einer genauen Untersuchung zu unterziehen. Sie ergab:

„Die Kristalle sind zweierlei Art:

1. Gelbe, schwach lichtbrechende Täfelchen von monoklinem Charakter, fast ausnahmslos verzwillingt nach der als ortho-pinakoid (100) aufgefaßten Fläche M falls P als Basis (001) genommen würde, beträgt der ∢ β (a/c) etwa 103°. Die Auslöschung erfolgte symmetrisch zur Zwillingsnaht unter einem Winkel von 16° zur c-Achse.



2. Sehr kleine flächenreiche Kriställchen, den ersteren aufsitzend, von mehr pyramidalem (skalenoedrischem) Charakter, die bei ihrer Kleinheit und innigen Verwachsung eine nähere Untersuchung nicht zulassen, aber durch eine besonders starke Brechung (Totalreflexion) von den ersteren unterschieden sind."

Ich möchte nicht versäumen, Herrn Geheimrat Lenk für seine Bemühung hiermit ergebenst zu danken.

Es wurde vergeblich versucht durch Konzentrations- und Temperaturänderungen nur eine Form zu erhalten. Die Ausbeute betrug durchschnittlich 7—8 g reinster Substanz, das entspricht ungefähr 20% der Theorie.

Die Säure löst sich in wässrigem Ammoniak, Ätzalkalien, Alkalikarbonaten und ist mit Säure wieder ausfällbar. In kaltem Wasser ist der Körper unlöslich, beim Kochen zersetzt er sich zum größten Teil unter Abspaltung von Schwefelwasserstoff, mit Wasserdampf ist er flüchtig.

In den üblichen organischen Lösungsmitteln ist die Säure sehr leicht löslich, so in kaltem Benzol, Chloroform, Äther, Essigäther, Aceton, Ligroin, weniger leicht in Alkohol. Doch eignet sich letzterer nicht zum Umkristallisieren, weil sich bei längerem Kochen Schwefelwasserstoff abspaltet.

Analyse:

0,1102 g Subst.: 0,0498 g H_2O, 0,1811 g CO_2 — 0,1034 g Subst.: 0,2999 g $BaSO_4$.

$C_6H_8OS_2$	Ber. H = 5,0%	Gef.: H = 5,05%
	C = 45,0%	C = 44,8%
	S = 40,0%	S = 39,84%

Salzbildung.

Um die Basizität der Säure zu bestimmen, wurde versucht, Salze herzustellen. Ein Kalium- oder Natriumsalz wurde nicht erhalten. Auch der Versuch die Säure in 1%iger Kali- oder Natronlauge zu lösen und durch Versetzen dieser Lösung mit 50%iger Lauge ein Salz zur Abscheidung zu bringen, hatte keinen Erfolg. Beim Einengen einer Lösung der Säure in Lauge trat Zersetzung ein.

Ein Ammoniumsalz erhält man durch Stehenlassen von feingepulverter Säure über konz. wässrigem Ammoniak. Es ist gelb-orange, leicht wasserlöslich und zersetzlich. Eine Reinigung zur Analyse war nicht möglich. Nach der Gewichtszunahme wurde aber festgestellt, daß ein Mol. Säure gerade ein Mol. NH_3 aufnimmt. Bei weiterem Stehen in der Ammoniakatmosphäre löste sich die Substanz in dem angezogenen wässrigen Ammoniak zu einer orange-roten Flüssigkeit.

Zur Herstellung des Bariumsalzes wurde die feingepulverte Säure in Wasser suspendiert und mit festem Bariumkarbonat geschüttelt. Das Bariumsalz ging mit gelber Farbe in Lösung, doch wies schon hier Schwefelwasserstoffentwicklung auf Zersetzung hin. Die nach dem Filtrieren klare Lösung trübte sich schon nach kurzem Stehen unter weiterer Schwefelwasserstoffabspaltung. Die im Vakuum zur

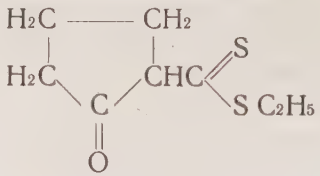
Trockne gebrachte Lösung wurde mit Alkohol aufgenommen. Auch hier entwickelte sich wieder Schwefelwasserstoff.

Die Reindarstellung der Schwermetallsalze erschien ebenso aussichtslos, da bei der großen Zersetzlichkeit der Säure durch den stets auftretenden Schwefelwasserstoff die Schwermetallsulfide stets als Verunreinigung auftreten mußten, von denen die Salze dann nicht zu trennen waren.

Bestimmung der Basizität der Säure.

Da die Säure sich leicht in verdünnter Natronlauge mit gelber Farbe löst ,wurde ihre Basizität durch Titration bestimmt und Phenolphtaleïn als Indikator benutzt. 0,1061 g Säure wurden in 30 ccm $^1/_{10}$ n Natronlauge gelöst und mit 17,2 ccm $^1/_{10}$ n Salzsäure zurücktitriert. Zur Bildung des Salzes wurden also 12,8 ccm $^1/_{10}$ n Natronlauge verbraucht, während bei einer zweibasischen Säure theoretisch 12,5 ccm erforderlich sind. Das nicht sehr genaue Resultat der Titration ist daraus zu erklären, daß infolge der gelben Farbe der Salzlösung der Umschlagspunkt nicht scharf erkennbar ist. In Natronlauge muß die Säure also zweibasisch sein.

Darstellung des Äthylesters der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.



1 g Cyclopentanondithiocarbonsäure wurde in der berechneten Menge 2 n Natriumäthylat und 10 ccm absolutem Alkohol gelöst. Nach Zugabe von 3 ccm Äthylbromid wurde das Reaktionsgemisch eine Stunde am Rückflußkühler auf dem Wasserbad erwärmt; es schied sich Natriumbromid ab. Das überschüssige Äthylbromid wurde verkocht und die Lösung nach dem Erkalten tropfenweise mit Wasser

versetzt. Das Natriumbromid ging in Lösung und hellgelbe Kristalle schieden sich ab, die aus Alkohol umkristallisiert wurden und den Schmelzpunkt 52° zeigten. Ausbeute[4]) 0,56 g = 50% der Theorie. Der Äther ist in den organischen Lösungsmitteln wie Petroläther, Äther, Benzol, Essigäther und Chloroform leicht löslich. Auch löst er sich in wässrigem Alkali.

Analyse:

0,1031 g Subst.: 0,0582 g H_2O. 0,1921 g CO_2;
0,1362 g Subst.: 0,3389 g $BaSO_4$.

$C_8H_{12}OS_2$:	Ber.:	Gef.:
	H = 6,3%	H = 6,3%
	C = 51,0%	C = 50,8%
	S = 34,0%	S = 34,2%

Die Molekulargewichtsbestimmung wurde nach der kryoskopischen Methode gemacht und Benzol als Lösungsmittel verwandt.

0,1624 g Subst. in 10,9878 g Benzol; Δ 0,40.
Ber.: 188 Gef.: 188,5

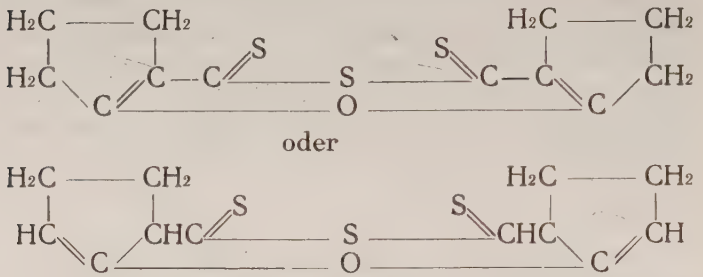
Versuchsweise wurde auch Dimethylsulfat mit der Säure zur Reaktion gebracht. Es bildete sich ein dunkel braunes Öl mit furchtbarem Merkaptangeruch, aus dem kein Ester isoliert werden konnte.

Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

Kocht man 5 g Cyclopentanondithiocarbonsäure 10 Minuten mit 10 ccm Essigsäureanhydrid, so scheidet sich beim Erkalten ein orangefarbiger Kristallbrei ab. Ausbeute 2—2,2 g. Hieraus wurden zwei Körper isoliert: das Anhydrodisulfid der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure und ein Körper von der empirischen Zusammensetzung $C_{12}H_{12}O_2S_2$.

4) Bei der Angabe der Ausbeute handelt es sich stets um reinstes Material.

Darstellung des Anhydrodisulfids der α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.



oder

Das aus der Säure und Essigsäureanhydrid erhaltene Reaktionsprodukt wurde am Rückflußkühler mit Ligroin extrahiert. Es ging ein orangefarbiger Körper in Lösung und 1,0—1,2 g bräunlich gelber Kristalle blieben zurück. Der in Ligroin lösliche Teil kristallisierte sehr schnell wieder aus und zwar 0,9—1,0 g in orange-farbigen, verfilzten Nadeln vom Schmelzpunkt 164—165°. Mehrmaliges Umkristallisieren aus Ligroin brachte den Schmelzpunkt allmählich bis auf 168° hinauf, doch blieb die verfilzte Form bestehen. Löst man diese Nadeln dann in heißem Chloroform, versetzt die Lösung mit heißem Alkohol und läßt ganz langsam im Wasserbad erkalten, so kristallisieren derbe, rote Nadeln aus vom konstanten Schmelzpunkt 182°.

Zu dem gleichen reinen Produkt gelangt man durch Umkristallisieren aus Essigäther, doch muß man auch hier, um nicht die leicht Verunreinigungen enthaltende verfilzte Form zu erhalten, die Lösung auf dem Wasserbad erkalten lassen und nicht zu konzentriert arbeiten.

Der Körper ist unlöslich in Wasser und wässrigem Alkali und löst sich auch nur in Spuren in alkoholischem Kali. Löslich ist er in Alkohol, Äther, Benzol, Aceton, Chloroform, Eisessig, Essigäther und Ligroin.

Die Ausbeute war stets annähernd die gleiche und beträgt 24% der Theorie.

Analyse:
0,1020 g Subst. : 0,0419 g H_2O, 0,2031 g CO_2; —
0,1086 g Subst. : 0,2792 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}OS_3$	Ber.: H = 4,5%	Gef.: H = 4,6%
	C = 53,7%	C = 54,3%
	S = 35,8%	S = 35,3%

Das Molekulargewicht wurde nach der kryoskopischen Methode ausgeführt und Benzol als Lösungsmittel verwandt.

0,1075 g Subst. in 9,4999 g Benzol $\Delta = 0{,}22$.
$C_{12}H_{12}OS_3$ Ber.: 268 Gef.: 262.

Darstellung des Körpers $C_{12}H_{12}O_2S_2$.

Der in Ligroin unlösliche Teil des beim Kochen mit Essigsäureanhydrid erhaltenen Produktes wurde mehrfach aus Benzol umkristallisiert. Doch blieb den hellen Kristallen immer noch ein gelblich braunes Produkt beigemengt. Durch Kochen mit Carboraffin kam man zu ganz schwach gelblich gefärbten quadratischen Blättchen vom Schmelzpunkt 245°. Bei 215° beginnt schon die Zersetzung. Der Zusatz von Tierkohle setzte die Ausbeute nur allzusehr herab. Es wurde daher das Rohprodukt mehrfach aus Pyridin umkristallisiert. Die Ausbeute betrug 0,9 g ,das sind 23% der Theorie.

Der Körper ist sehr schwer löslich, fast unlöslich in Äther, Alkohol und Ligroin, schwer löslich in Essigäther und Aceton, leichter in Benzol und Pyridin. In wässrigem Alkali ist er unlöslich. Beim Kochen mit alkoholischem Kali tritt Spaltung ein.

Analyse:
0,1260 g Subst. : 0,0559 g H_2O, 0,2645 g CO_2;
0,1385 g Subst. : 0,2550 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}O_2S_2$	Ber.: H = 4,8%	Gef.: H = 4,96%
	C = 57,1%	C = 57,25%
	S = 25,4%	S = 25,3%

Die Molekulargewichtsbestimmung nach Rast bei einer Einwage von 10,6 mg Substanz und 116 mg Campher $\Delta = 13{,}98$
$C_{12}H_{12}O_2S_2$ Ber.: 252 Gef.: 261,4.

Aus der Mutterlauge wurde mit Wasser noch ein gelblich brauner Körper ausgefällt, auf dessen nähere Untersuchung ich wegen der geringen Menge verzichten mußte. Die Substanz begann bei 195° sich zu zersetzen und floß zwischen 222 und 227° zusammen.

Einwirkung von Äthyl- und Methylalkohol auf die α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

Löst man α-Cyclopentanondithiocarbonsäure in heißem absolutem Alkohol ,so entweicht Schwefelwasserstoff. Läßt man nun eine Lösung mehrere Stunden auf dem Wasserbad kochen und ersetzt stets den verdampften Alkohol, so kristallisiert nach dem Erkalten ein Gemisch orange-roter Nadeln und hellgelber Blättchen aus. Trotzdem 1 g der Säure 11 Stunden auf dem Wasserbad kochte, wurde der Punkt, an dem die Schwefelwasserstoffentwicklung aufhörte, nicht erreicht, nur war das entstehende Produkt bedeutend mehr verharzt als nach 4—6 stündigem Kochen. Die orange Nadeln erwiesen sich identisch mit den durch die Einwirkung von Essigsäureanhydrid entstandenen roten Nadeln vom Schmelzpunkt 182°. Sie wurden mit Ligroin von den hellen Blättchen getrennt, mehrmals aus Ligroin und zuletzt aus Essigäther umkristallisiert. Der Schmelzpunkt lag bei 181°. Der Mischschmelzpunkt der Nadeln vom Schmpt. 182° und 181° gab keine Depression.

Aus 1 g Säure erhielt ich 0,02 g rote Nadeln.

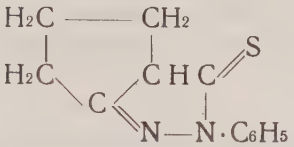
Die in Ligroin unlöslichen hellen Blättchen wurden aus Pyridin umkristallisiert. Den Lösungsverhältnissen und dem Aussehen nach kann man annehmen, daß auch sie identisch sind mit dem bei der Einwirkung von Essigsäureanhydrid auf die Säure erhaltenen Körper von der Formel $C_{12}H_{12}O_2S_4$. Doch konnte ich wegen der nur sehr geringen Ausbeute und der Schwierigkeit der Reinigung nicht zu einem reinen Produkt vom Schmpt. 245° kommen

sondern nur von 232°. Der Mischschmelzpunkt der beiden Produkte lag bei 237°.

Methylalkohol wirkt in gleicher Weise auf die Säure ein wie Äthylalkohol.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

Bildung des 1 Phenyl-3, 4 trimethyl-5 thiopyrazolons.



2 g α-Cyclopentanondithiocarbonsäure wurden in Eisessig gelöst, ebenso 3 g Phenylhydrazin. Die beiden Lösungen wurden heiß zusammengegeben und 1/4 Stunde im Wasserbad erwärmt, wobei starke Schwefelwasserstoffentwicklung auftrat. Nach dem Erkalten blieb das Reaktionsprodukt in Lösung, erst auf Zugabe von Wasser schied sich ein gelb-braunes Öl ab, das nach starker Abkühlung und Reiben mit dem Glasstab erstarrte. Es wurde zunächst aus Alkohol umkristallisiert. Doch eignete sich dieser nicht zur weiteren Reinigung, weil das Produkt mit zunehmender Reinheit sich nur noch äußerst schwer darin löst. Die reinsten Kristalle erhält man aus Pyridin nach Zusatz von Alkohol und einem Tropfen Wasser. Es sind weiße Prismen vom Schmpt. 172°. Sie sind unlöslich in Alkali und Wasser, ferner in Äther, Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leichter in Benzol und Pyridin. Die Ausbeute betrug 0,9 g, das sind etwa 33% der Theorie.

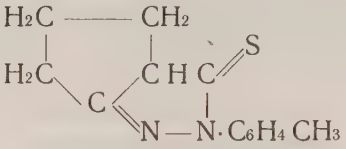
Analyse:

0,1094 g Subst. : 13,0 ccm N (19°, 726 mm);

0,1244 g Subst. : 0,1334 g $BaSO_4$.

$C_{12}H_{12}N_2S$: Ber.: N = 13,0% Gef.: N = 13,27%
S = 14,8% S = 14,7%.

Einwirkung von p-Tolylhydrazin auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.



2 g α-Cyclopentanondithiocarbonsäure und 2 g p-Tolylhydrazin, beide in absolutem Alkohol gelöst, wurden heiß zusammengegeben. Unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung trat die Reaktion ein und wurde durch $^1/_4$ stündiges Erwärmen auf dem Wasserbad zu Ende geführt. Wasser fällte ein braunes Öl aus, das in Äther aufgenommen wurde. Nach dem Trocknen der Lösung über Natriumsulfat und dem teilweisen Verdunsten des Äthers schieden sich hellgelbe Kristalle ab, die aus Pyridin unter Zusatz von Alkohol und einem Tropfen Wasser umkristallisiert wurden. Die blaß gelben, rechtwinkligen Prismen haben einen Schmpt. von 166°, sind unlöslich in Alkali und Wasser, ebenso in Äther, Petroläther und Ligroin, schwer löslich in Alkohol und Aceton, leicht löslich in Benzol und Pyridin.

Ausbeute 1,0 g, etwa 33% der Theorie.

Analyse:

9,537 mg Subst. : 1,090 ccm N (21°; 726 mm);

$C_{13}H_{14}N_2S$ Ber.: N = 12,2% Gef.: N = 12,4%.

Einwirkung von salzsaurem Hydroxylamin auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

0,2 g α-Cyclopentanondithiocarbonsäure wurden in Alkohol gelöst und mit der berechneten Menge Natriumacetat und salzsaurem Hydroxylamin versetzt. Es trat unter starker Schwefelwasserstoffentwicklung eine heftige Reaktion ein. Es schied sich kolloidaler Schwefel ab. Ein anderes Reaktionsprodukt konnte nicht gefaßt werden.

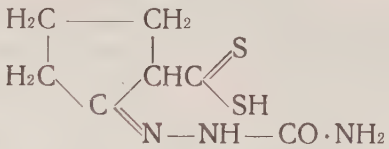
Es wurde die Säure ebenfalls in verdünnter Natronlauge gelöst und dann die berechnete Menge salzsaures Hydroxylamin zugegeben, aber auch hier

konnte außer Schwefel kein Reaktionsprodukt isoliert werden.

Einwirkung von Hydrazinhydrat auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

0,2 g α-Cyclopentanondithiocarbonsäure wurden in Alkohol gelöst und mit der zwei Molekülen entsprechenden Menge Hydrazinhydrat versetzt. Auch hier trat starke Reaktion ein, ohne daß es gelang, das erwartete Hydrazid oder Hydrazon zu fassen. Die Lösung wurde momentan hell und milchig weiß von kolloidalem Schwefel.

Einwirkung von Semicarbazid auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.



0,3 g Cyclopentanondithiocarbonsäure wurden in wässrigem Natriumacetat gelöst und 0,3 g Semicarbazidchlorhydrat zugegeben. Beim Erwärmen trat Schwefelwasserstoffentwicklung auf, die auf teilweise Zersetzung hindeutet. Gleichzeitig schieden sich hellgelbe Nadeln ab. Das Rohprodukt konnte leider nicht umkristallisiert werden, weil es unlöslich ist in Petroläther, Ligroin, Benzol, Chloroform, Aceton, Essigester, Toluol, in Spuren löst es sich in Xylol. In Äthyl-, Methylalkohol und Nitrobenzol ist das Semicarbazon löslich, jedoch konnte es auf keine Weise wieder aus der Lösung ausgeschieden werden. Um ein möglichst analysenreines Produkt zu bekommen ,wurden alle Lösungen vor dem Zusammengeben filtriert und die Kristalle nach dem Filtrieren sehr lange mit Wasser ausgewaschen. Einen festen Schmelzpunkt hat das Semicarbazon nicht. Bei 145° beginnen die gelben Nadeln dunkler zu werden und zerstreuen sich allmählich ganz; bei 198° war ein Zusammenfließen zu beobachten. Ausbeute: 0,3 g etwa 80% der Theorie.

Analyse:

5,67 mg Subst. : 0,998 ccm N (20° und 726 mm);

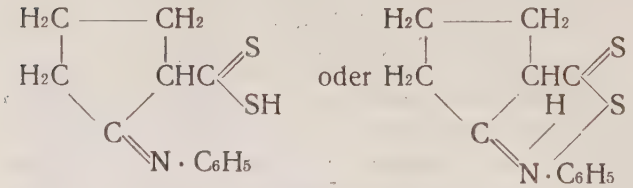
0,1457 g Subst. : 0,3116 g $BaSO_4$.

$C_7H_{11}N_3S_2$: Ber.: N = 19,2% Gef.: N = 19,2%
S = 29,5% S = 29,4%

Man kann das Semicarbazon auch herstellen, indem man die Säure in Natronlauge löst und dazu das Semicarbazidchlorhydrat gibt. Jedoch muß ein Überschuß von Natronlauge vermieden werden, die eigentliche Reaktion muß in neutraler Lösung eintreten, da sich sonst die Substanz zersetzt.

Einwirkung von Anilin auf α-Cyclopentanondithiocarbonsäure.

1. Darstellung der Cyclopentanon-1-anilido-2-dithiocarbonsäure.



2 g α-Cyclopentanondithiocarbonsäure wurden mit 2 g Anilin 10 Minuten auf dem Wasserbad erwärmt. Löst man das Reaktionsprodukt in Äther, trocknet die ätherische Lösung über Natriumsulfat und läßt einen Teil des Äthers verdunsten, so scheiden sich rote Kristalle ab ,die aus Benzol + Essigäther + Petroläther umkristallisiert wurden. Die so erhaltenen roten Prismen haben einen Schmelzpunkt von 165°, sind leicht löslich in Benzol, Methyl- und Äthylalkohol, schwerer löslich in Essigäther und unlöslich in Petroläther, Ligroin, Wasser und Alkali. Beim längeren Kochen mit Alkali, vor allem mit alkoholischem Kali erfolgte langsame Lösung. Ausbeute 0,2 g, etwa 7% der Theorie.

Analyse:

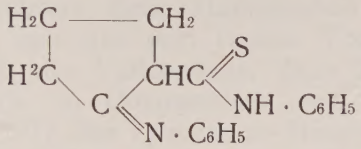
7,11 mg Subst. : 0,406 ccm N (18° und 722 mm);

18,420 mg Subst. : 36,235 mg $BaSO_4$.

$C_{12}H_{13}NS_2$ Ber.: N = 6,0% Gef.: N = 6,2%
S = 27,2% S = 27,0%

Läßt man α-Cyclopentanondithiocarbonsäure mit Anilin 4 Wochen bei Zimmertemperatur stehen, so bildet sich auch die Schiff'sche Base; aber auch in geringer Ausbeute.

2. Darstellung des Cyclopentanon-1-anilido-2-thiocarbonsäureanilids.



Läßt man aber das Anilin länger bei Wasserbadtemperatur auf die α-Cyclopentanondithiocarbonsäure einwirken, etwa 3/4—1 Stunde, so erhält man ein hellgelbes Produkt. Es ist jetzt neben der Ketongruppe die Schwefelwasserstoffgruppe in Reaktion getreten, man hat das Anilid der Schiff'schen Base. Auch hier wird das Reaktionsprodukt aus dem Gemisch Säure + Anilin mit Äther aufgenommen, dieser mit Natriumsulfat getrocknet und zum Teil verdampft. Es scheiden sich dann hellgelbe Nadeln ab, die auch aus Benzol + Essigäther + Petroläther umkristallisiert wurden. Die gelben filzigen Nadeln hatten einen Schmpt. von 130°. Sie sind leicht löslich in Benzol, schwer löslich in Essigäther, Äthyl- und Methylalkohol und unlöslich in Ligroin, Petroläther, Wasser und Alkali. Ausbeute: aus 2 g 0,2 g = 5,4% der Theorie.

Analyse:

5,577 mg Subst. : 0,502 ccm N (19° und 723 mm).

$C_{18}H_{18}N_2S$: Ber.: N = 9,5%. Gef.: N = 9,8%.

Es sei mir an dieser Stelle erlaubt meinem sehr verehrten Lehrer Herrn Prof. Dr. H. Apitzsch für die freundliche Unterstützung und allseitige Förderung bei der Ausführung meiner Arbeit meinen herzlichsten Dank auszusprechen.

Lebenslauf.

Am 27. Juli 1900 wurde ich, Luise Mainzhausen, ev. Konfession, in Odenkirchen b./M.-Gladbach geboren als Tochter des 1926 verstorbenen Spinnereidirektors Emil Mainzhausen und seiner Frau Luise, geb. aus dem Bruch. Von 1906—1910 besuchte ich die Volksschule, dann bis 1915 die Töchterschule zu Odenkirchen, von Ostern 1915 bis Ostern 1917 das Lyzeum zu Rheydt, daran anschließend die höhere Handelsklasse der Königlichen Handels -und Gewerbeschule zu Rheydt. Nach einjähriger Beschäftigung im Haushalt trat ich Ostern 1919 in die Obersekunda der Städt. Studienanstalt zu M.-Gladbach ein, die ich Ostern 1922 mit dem Zeugnis der Reife verließ.

Dann begann ich mein Chemiestudium in Marburg, ging im Sommersemester 1923 nach Bonn und im Sommersemester 1925 nach Gießen, wo ich Pfingsten 1925 mein erstes Verbandsexamen bestand. Im Wintersemester 1925 führte ich mein Studium in Breslau fort und machte dort im Juni 1926 mein zweites Verbandsexamen. Der Krankheit meines Vaters wegen begann ich im August 1926 eine Arbeit im Forschungsinstitut für Textilindustrie in M.-Gladbach, die ich als Doktorarbeit zu verwerten hoffte. Leider konnte sie finanzieller Schwierigkeiten wegen in absehbarer Zeit nicht zu Ende geführt werden. Pfingsten 1928 begann ich im hiesigen Institut für angewandte Chemie unter Leitung von Herrn Prof. Dr. H. Apitzsch eine neue Doktorarbeit, deren experimentellen Teil ich im März 1930 beendete.

Ich besitze die preußische Staatsangehörigkeit.